

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭 62 - 56266

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告

昭和62年(1987)11月25日

D 06 M 15/55

6768-4L

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 サイジング処理法

⑯ 特 願 昭56-55206

⑰ 公 開 昭57-171767

⑱ 出 願 昭56(1981)4月13日

⑲ 昭57(1982)10月22日

| | | | |
|---------|-----------------------------|-----|--------------|
| ⑳ 発 明 者 | 浅 井 | 肇 | 大竹市黒川3-2-6 |
| ㉑ 発 明 者 | 金 子 | 孝 | 大竹市黒川3-12-10 |
| ㉒ 発 明 者 | 西 本 | 幸 雄 | 大竹市黒川3-2-2 |
| ㉓ 出 願 人 | 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号 | | |
| ㉔ 代 理 人 | 弁理士 吉沢 敏夫 | | |
| 審 査 官 | 沖 田 敏 治 | | |

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 室温において固形状のジグリシジルエーテル・ビスフェノールA型エポキシ樹脂を加え、50℃における粘度が10~10⁵ポイズであるエポキシ樹脂組成物の水エマルジョンで炭素繊維を処理することを特徴とする炭素繊維のサイジング処理法。

発明の詳細な説明

本発明は炭素繊維のサイジング処理に関するものであり、更に詳しくは炭素繊維の集束性を向上させるための処理方法に関する。

炭素繊維はきわめて高い比強度と比弾性、更には優れた耐熱性を示し複合材料の補強用繊維として多く用いられつつあるが、高弾性であるがゆえに、伸度が低く耐屈曲摩耗性に劣るため後加工において単糸切れによる糸の損傷、切断および毛羽立ちを誘発し製品の品質低下を招くことが多く、更には静電気が帯電し易く取扱いが困難で毛羽立ちによるフライが発生し作業環境を悪化させる原因にもなっている。

このような問題を改良するために従来から炭素繊維にサイジング処理を施し繊維表面を適当な樹脂の単分子膜で保護すると同時に柔軟性と集束性を与えることによつて単糸切れによる毛羽立ちを抑え加工性、取扱い性の改良をはかつてきた。

炭素繊維に使用するサイジング剤としてはマトリックス樹脂がエポキシ樹脂である場合、ビスフ

エノールAジグリシジル・エーテル型のエポキシ樹脂が一般的に用いられるがその溶剤に対する溶解性からして溶剤としてはアセトン、MEK等の有機溶剤を用いるのが簡便である。しかし有機溶剤系サイジング剤はサイジング剤付着の均一性の点では優れているものの、工業的にみて安全対策上、公害防止対策上で非常に不利であるため、分散剤或いは界面活性剤等を用いた、樹脂-水分散系で処理する方法が広く行なわれている。

しかし、一般にエポキシ樹脂は粘度、比重あるいは疎水性等の特性からして水に安定に均一分散させるのは困難であり、樹脂成分が分離沈降しやすいため水分散系での処理はサイジング剤の付着斑が大きくなる原因の一つにもなっている。又一般にコンポジットの機械的特性を決める大きな要因は繊維とマトリックスの界面における接着性にあるが、サイジング処理の別の重要な目的はサイジング処理によつて適当な樹脂の単分子膜をCF表面に形成させ、その分子膜を介しての繊維とマトリックスの相互接着作用の向上をはかることにある。

炭素繊維の取扱い性を向上させると同時に成型後のコンポジット特性を低下させずにしかも水系で安定な処理が可能である様なサイジング処理方法を開発せんと鋭意検討した結果本発明に到達した。

すなわち本発明は室温において固形状のジグリ

3

シジルエーテル・ビスフェノールA型エポキシ樹脂を含有し、かつ50℃における粘度が10~10⁵ポイズであるエポキシ樹脂組成物の水エマルジョンで炭素繊維を処理することを特徴とした炭素繊維のサイジング処理法にある。

本発明はエポキシ樹脂の水エマルジョン系において固形エポキシ樹脂を配合することによりエポキシ樹脂の沈降分離が少なくなり、樹脂の粘度が増大するにもかかわらず、かえって系の安定性が増大する。これは恐らくエポキシ樹脂中の水酸基が系の安定性に寄与しているものと考えられる。

本発明において用いるエポキシ樹脂はジグリシジルエーテル・ビスフェノールA型エポキシ樹脂を主成分とするものであり、室温において固形状のエポキシ樹脂としてはエポキシ当量が約500以上の、デュラン水銀法による融点が50℃以上を示すようなジグリシジルエーテル・ビスフェノールA型エポキシ樹脂をいう。

この固形エポキシ樹脂の配合量としては配合樹脂の粘度が50℃で10~1000ポイズになる様に配合されるのが望ましく多くの場合他のエポキシ樹脂に対し10~40%の範囲にある。

サイジングに用いるエポキシ樹脂組成物の粘度が50℃で10ポイズ以下では集束性の効果が小さく、1000ポイズを越えると柔軟性の点で問題が生じる。なお本発明でいう粘度とは実質的に50℃の試料をB型粘度計で測定した値である。このエポキシ樹脂組成物のエマルジョン化に用いる界面活性剤としてはノニオン系界面活性剤が望ましく、特にポリオキシエチレンエーテル類が好ましく、その添加量は通常エポキシ樹脂組成物に対して10~100重量部の範囲が望ましい。

本発明で用いるポリオキシエチレンエーテル類の具体例としてはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル等が代表例としてあげられるが他の界面活性剤と混合して用いてもさしつかえなく、本発明の樹脂組成物を作るに際し併用して用いるエポキシ樹脂としては多数の不飽和分を有

4

する炭化水素(ビニルシクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロデカトリエン、ブタジエン、ポリブタジエン、ジビニルベンゾール)のエポキシド；多価アルコール

5 (エチレンー、プロピレンー及びブチレングリコール、ポリグリコール、チオグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリット、ソルビット、ポリビニルアルコール、ポリアリルアルコールその他類似物)のエポキシエーテル；多価フェノール(レゾルシン、ヒドロキノ

10 ノン、ビスー(4-ヒドロキシフェニル)ーメタン、ビスー(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)ーメタン、ビスー(4-ヒドロキシ-3・5-ジクロルフェニル)ーメタン、ビスー(4-ヒドロキシ-3・5-ジブロムフェニル)ーメタン、ビスー(4-ヒドロキシ-3・5-ジフルオルフェニル)ーメタン、1・1-ビスー(4-ヒドロキシフェニル)ーエタン、1・1-ビスー(ジヒドロキシフェニル)ーエタン、2・2-ビスー(4-ヒドロキシフェニル)ープロパン、2・2-ビスー(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)ープロパン、2・2-ビスー(4-ヒドロキシ-3-クロルフェニル)ープロパン、3・2-ビスー(4-ヒドロキシ-3・5-ジクロルフェニル)ープロパン、ビスー(4-ヒドロキシフェニル)ーフェニルメタン、ビスー(4-ヒドロキシフェニル)ージフェニルメタン、ビスー(4-ヒドロキシフェニル)ー4-メチルフェニルメタン、1・1-ビスー(4-ヒドロキシフェニル)ー2・2・2-トリクロルエタンービスー(4-ヒドロキシフェニル)ー(4-クロルフェニル)ーメタン、1・1-ビスー(4-ヒドロキシフェニル)ーシクロヘキサン、ビスー(4-ヒドロキシフェニル)ーシクロヘキシルメタン、4・4-ジヒドロキシジフェニル、2・2-ジヒドロキシジフェニル、4・4-ジヒドロキシフェニルスルホン並びにそのヒドロキシエチルエーテル、フェノールーもしくはクレゾールーホルムアルデヒドー縮合生成物)のエポキシドエーテル；スルホンアミド及び芳香族アミン(N・N-ジグリシジルアニリン、N・N'-ジメチルジグリシ

15 ジル-4・4-ジアミノジフェニルメタン、N・N・N'-テトラグリシジル-4・4-ジアミノジフェニルメタン、N・N-ジグリシジルベ

ンゾールスルホンアミド)のN-含有エポキシド;並びに、常法で多数の不飽和分を有するカルボン酸又は不飽和アルコールの1個の不飽和分を有するカルボン酸エステルから製造したエポキシド;グリシジルエステル、不飽和酸のグリシジルエステルの重合又は共重合により得ることができるか又は他の酸性化合物(シアヌル酸、環状トリメチレントリスルホンもしくはその誘導体その他類似物)から得られるポリグリシジルエステル。もちろん前記エポキシド化合物の混合物も使用できる。

又所望に応じて柔軟仕上剤、帯電防止剤等の補助成分を含有せしめることもできる。

上記サイジング剤の有効成分濃度は水溶液中0.1~10wt%の範囲が好ましく0.5~5wt%なる範囲が特に好ましい。またこれらの処理水溶液の濃度は炭素繊維に付着するサイジング剤の量が0.1~10wt%の範囲になる様に決めるのが好ましく、炭素繊維にかかる張力あるいは含浸後の絞り条件等によつて適宜変更するのがよい。

サイジング処理後、絞りローラーを通過した炭素繊維は熱風あるいは赤外線ヒーター等によつて所定時間乾燥され水分の除去が行なわれる。サイジング剤として液状のエポキシ樹脂を単独で用いた系では柔軟性付与の点では若干の効果を有するものの、室温での粘度が低いために炭素繊維束の集束性の点で問題を有している。

本発明による処理系では室温で液状のエポキシ樹脂を単独で用いた系に比べ良好な柔軟性と集束性を示し、取扱性において大巾な改善がなされており、しかも重要な特徴の一つとしてコンポジット特性にすぐれ、特に高温におけるILSSの低下率が減少する点にあるが、これは恐らく配合した固形エポキシ樹脂により水酸基濃度が大きくなり炭素繊維の表面に存在すると考えられる官能基との相互作用が増大し、その結果として炭素繊維とマトリックス樹脂の濡れ性が大巾に向上したためと考えられる。

なお本発明でいう炭素繊維は有機繊維を酸化性雰囲気中で熱処理し耐炎化した後、更に高温の非酸化性雰囲気中で熱処理して得られるもの或いはピッチを原料とし熱処理したものであり通常3~15 μ 程度の単繊維が約500~20万本程度集合した

繊維束から成り立っている。

以下実施例により詳しく説明する。

実施例 1

固形エポキシ樹脂(油化シェル社製エピコート1001)5gと液状のエポキシ樹脂(同社製エピコート828)10gを約90°Cで加熱混合し50°Cで約200ポイズの樹脂組成物を得た。ノニオン系活界面活性剤(花王アトラス社製エマルゲン903)5gを加え水2ℓに分散させてエマルジョンを調整した。このエマルジョンは室温で約5hr放置しておいても樹脂の沈降は認められず安定なものであった。炭素繊維1g当りに上記エマルジョン溶液が約1g付着するように絞り条件を調整し、サイジング処理を施した後約110°Cの熱風を吹きつけて水分を除去乾燥した。処理系のサイジング処理効果を以下の方法により評価した。

炭素繊維を内角が90°の角度となるように直径5mmのクロムメッキのバーに掛け該トウに50mg/dの荷重をかけつつ擦過長が100mm程度となるように50回/分の割合で往復運動させ、集束性を評価した。得られた処理系は良好な集束性を示した。

上記の如くしてサイジング処理した炭素繊維にエピコート828(シェル化学社製商標)を100g、無水メチルナジック酸90gおよびベンジルジメチルアミン2gからなる樹脂組成物をドラムワインダー型含浸装置を用いて均一に含浸し一方向に引き揃えられたプリプレグを作成した。得られたプリプレグを長さ250mm、巾250mmに裁断し積層して5kg/cm²加圧下に90°Cで2hr更に150°Cで4hr硬化成型し厚み2mmのコンポジットを得た。得られたコンポジットのILSSをASTM D-2344に準じて測定した。室温におけるILSSは8.3kg/cm²であり、100°Cにおける値は4.7kg/cm²を示した。結果を表-1中実験No.2に示した。

上記したサイジング法において固形エポキシ樹脂としてエピコート1001に代えてエピコート1004、1007(以上シェル化学社製商標)を用いた例を表-1にあわせて示した。又固形エポキシ樹脂の配合量を変えて評価を行なった。本発明によるサイジング処理によりコンポジット特性が大きく向上した。

表 1

| 実験No. | 固形エポキシ樹脂 | 配合量 | 集束性 | コンポジットの ILSS(kg/cm ²) | |
|-------|------------|-----|--------|--------------------------------------|------|
| | | | | 室 温 | 100℃ |
| 1 | エビコート 1001 | 10% | やや不良 | — | — |
| 2 | 〃 | 33% | 良好 | 8.3 | 4.7 |
| 3 | 〃 | 40% | 良好 | 8.5 | 5.3 |
| 4 | 1004 | 25% | 良好 | 8.9 | 5.6 |
| 5 | 1009 | 20% | 良好 | 9.0 | 6.1 |
| 6 | 〃 | 33% | 柔軟性不足 | — | — |
| 比較例 | なし | なし | 毛羽多く不良 | 8.3 | 4.5 |

比較例 1

比較例として実施例 1 において固形エポキシを 15 添加しないでエビコート 828 (シエル化学社製商標) 単独でサイジング処理した場合について集束性とコンポジット特性を評価した。結果を表 1

にあわせて示した。

固形エポキシ樹脂を添加した効果が明らかに現われている。又この場合のエマルジョン系の室温での安定性は約 2hr 程度であった。

を挿入する。

平成 2.5.31 発行

4 第5欄36行、「温度域で」の次に「かつ該繊維の耐熱温度以下で」を挿入する。

特許法第17条の3の規定による補正の掲載

昭和56年特許願第55206号（特公昭62-56266号、昭62.11.25発行の特許公報3(5)-39〔312〕号掲載）については特許法第17条の3の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.⁵
D 06 M 15/55

特許第1546846号
識別記号 庁内整理番号
8521-4L

記

1 「特許請求の範囲」の項を「1 室温において固形状のジグリシジルエーテル・ビスフェノールA型エポキシ樹脂を加え、50℃における粘度が10～10³ポイズであるエポキシ樹脂組成物の水エマルジョンで且つサイジング剤の有効成分濃度が水溶液中0.1～10wt%で炭素繊維を処理することを特徴とする炭素繊維のサイジング処理法。」と補正する。

2 第3欄3～4行、「エマルジョンで」の次に「且つサイジング剤の有効成分濃度が水溶液中0.1～10wt%で」を挿入する。

昭和54年特許願第87307号（特公昭63-56322号④昭61-23172号、昭63.11.8発行の特許公報3(5)-40〔356〕号掲載）については特許法第17条の3の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.⁵
D 01 D 5/28
1/06

特許第1547380号
識別記号 庁内整理番号
8521-4L
8521-4L

記

1 「特許請求の範囲」の項を「1 熔融押出した単一の熔融ポリマー流を二つ以上に分割し、少なくともその一つに染色性向上剤、難燃性付与剤、吸湿性向上剤、制電剤及び原着剤の群からなる改質剤の少なくとも一種を注入し静止混練素子を使用して混練した後、それらを繊維横断面に於いて並列型に接合することを特徴とする複合繊維の製造法。」と補正する。

2 熔融ポリマーが、ポリアミド又はポリエステルである特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3 熔融ポリマー流を二つに分割し、その一方に改質剤を注入する特許請求の範囲第1項記載の製造法。」と補正する。

2 第2欄21行、「単一の」を「、熔融押出した単一の」と補正する。

3 第5欄4行、「よりなる」を「のチップを単軸スクリーウ押出機で熔融押出した」と補正する。

4 第5欄22行、「3.4%」を「6.3%」と補正する。

5 第6欄22行、「2.5%」を「5.7%」と補正する。